

Estudo laboratorial sobre as interacções químicas entre as águas e as areias douradas de Porto Santo

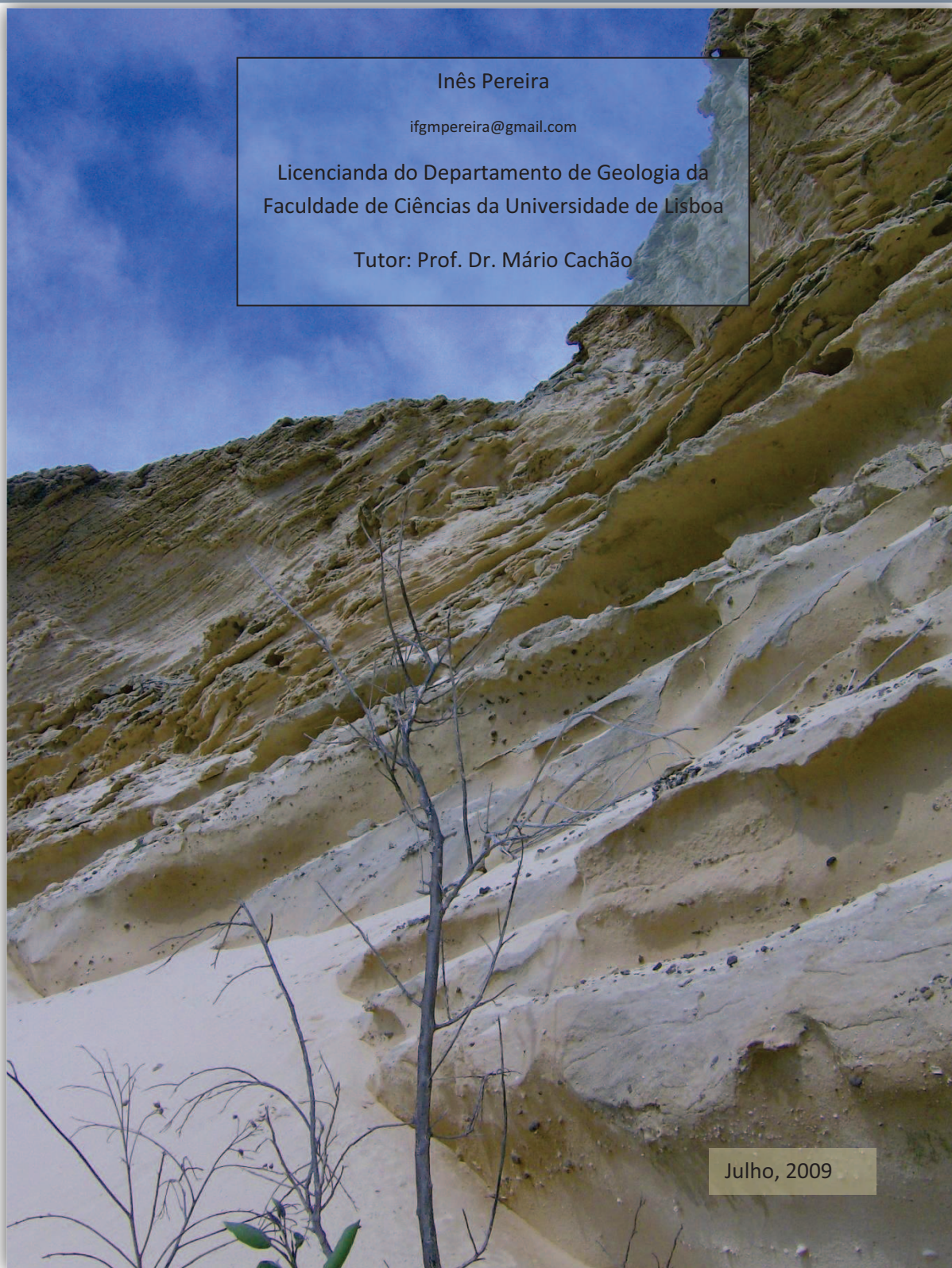
Inês Pereira

ifgmpereira@gmail.com

Licencianda do Departamento de Geologia da
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Tutor: Prof. Dr. Mário Cachão

Julho, 2009



Índice

| | |
|---------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 2 |
| 2. TRABALHO DE CAMPO | 4 |
| 3. DIFRACÇÃO DE RAIOS-X | 5 |
| a) Introdução | 5 |
| b) Metodologia | 7 |
| 4. EXPERIÊNCIAS LABORATORIAIS | 9 |
| a) Introdução | 9 |
| b) Metodologia | 10 |
| c) Preparação dos Dispositivos | 11 |
| ➤ Dispositivo A | 11 |
| ➤ Dispositivo B | 15 |
| ➤ Dispositivo C | 15 |
| 5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO FINAIS | 30 |
| Aprendizagem | 31 |
| Agradecimentos | 31 |
| Bibliografia | 32 |
| Anexos | 33 |

1. INTRODUÇÃO



Figura 2. Enquadramento geográfico da ilha de Porto Santo. Imagens retiradas de www.skyscanner.pt/xml/cache/isoprices/pt/0/pxo_eur_uk_voos-baratos-para-porto-santo-aeroporto-comparar-precos.gif e portugal-hotels.com/mapas/mapa3303.gif.

rochosas e restringem-se a pequenas acumulações sobre uma plataforma basáltica, intensamente recortada por filões. Quanto à geologia, a ilha de Porto Santo é formada essencialmente por um conjunto de complexos vulcânicos de composição diferenciada, que se desenvolvem nas zonas NE e SW e por rochas sedimentares (calcários bioclásticos e bioedificados; arenitos carbonatados biogénicos) que ocupam essencialmente a parte central e a costa sul (Dantas & Moreira, 1989), bem como certos sectores dos lados ocidental (Morenos) e oriental (Calhau da Serra de Fora) .



Figura 1. Fotografia panorâmica para o Ilhéu de Baixo e a Ponta da Calheta, com vista sobre Vila Baleira.

A actividade vulcânica inicia-se no Miocénico Inferior (18 Ma.), em meio submarino, e terá sido prolongada, possivelmente, até ao Miocénico Superior, constituindo as formações dela resultantes, o substrato e as áreas topograficamente mais acidentadas (Duarte, 1995). As rochas vulcânicas são constituídas por basaltos, andesitos, traquitos, riolitos e tufos vulcânicos, ocorrendo ainda cinzas e brechas vulcânicas nas vertentes dos relevos mais salientes (Duarte, 1995).

As rochas sedimentares que se formam na zona sul e central da ilha são os denominados, eolianitos, constituído essencialmente por areias compostas por fragmentos de algas calcárias e de exoesqueletos de organismos marinhos de cor esbranquiçada, intercalada com níveis de solo argilo-arenosos castanho-avermelhados. Estas areias são bem calibradas, com granularidade média a fina, apresentando estruturas entrecruzadas tabulares.

Deste eolianito serão derivadas as areias de Porto Santo são, na sua maioria, constituídas por grãos de algas calcárias do género *Lithothamnium*, responsáveis pela presença de calcite magnesiana. Além desta, regista-se também a presença de aragonite, devido a fragmentos de

conchas de moluscos, e calcite não magnesiana, por evolução diagenética. Devido à presença de mais de 75% em peso de grãos biogénicos e predomínio de algas do género *Lithothamnium*, as areias são consideradas organogénicas com algas calcárias (foto rizoconcreção e eolianito).

Estas areias têm também uma boa contribuição vulcanogénica, com contributo de augite e plagioclase. Há predomínio de fragmentos de rochas basálticas seguido de fragmentos de rochas traquíticas. Também ocorrem, raramente, fragmentos de vidro vulcânico de cor avermelhado ou acastanhado (Tabela III e IV em Anexo).

Dantas & Moreira (1989) identificaram ao longo da ilha de Porto Santo, troços de costa, em que o eolianito se mostrava fragilizado pela acção marinha, apresentando estruturas carsificadas, típicas da costa portuguesa continental. As zonas mais afectadas, identificadas, foram a Ponta da Calheta e a Ponta mais a Este (fig. 1), onde se observa alguma continuidade na plataforma submersa entre Porto Santo e o Ilhéu de Baixo. Descreveram também revestimentos de algas nas superfícies das plataformas já com indícios de dissolução, com largas e profundas “*marmitas*”. Na extremidade oriental da ilha, em direcção ao Calhau da Serra de Fora, as duas autoras descreveram “muitos sulcos, em especial dos mais largos, afloram, em relevo saliente do arenito, cordões do conglomerado de praia, em que em alguns sítios aparece em almofadas”. Esta estrutura sedimentar é interpretada como sendo um testemunho de uma antiga superfície carsificada, exumada.



Figura 3. Contributo de vários gastrópodes na formação do eolianito.

Estas evidências suscitaram o interesse em compreender e confirmar se existe ou não dissolução nas praias de Porto Santo, capaz de formar carsos, promovendo o desaparecimento das *areias douradas*.

A história das areias de Porto Santo resulta da produtividade biológica que ocorreu durante a última glaciação, ao longo da extensa plataforma talhada em torno da ilha e actualmente submersa. As areias são constituídas por fragmentos de conchas e outros bioclastos, acumulados por ventos de

grande intensidade, sob a forma de enormes corpos dunares, depositados contra os relevos residuais de antigos aparelhos vulcânicos.

No topo das dunas, parte destas areias carbonatadas foi sendo gradualmente dissolvida pela água da chuva. A sua infiltração e subsequente precipitação do carbonato de cálcio levou à consolidação das areias subjacentes, dando origem a uma rocha sedimentar particular, o eolianito. Dado que estas rochas carbonatadas se formaram num contexto climático frio, elas não estão em equilíbrio químico com a água do mar, e um dos aspectos que comprova este facto é a carsificação visível em alguns pontos da ilha, à semelhança do que ocorre em zonas litorais continentais. Isto significa que as areias estão a ser dissolvidas segundo um processo marinho de dissolução que, até hoje, não foi quantificado, e que é de grande importância, já que este recurso é não renovável.

Deste modo, este projecto tem uma componente de investigação que se prende por desenvolver um conjunto de experiências que permitam quantificar a taxa de dissolução química das areias carbonatadas de Porto Santo em contacto com água do mar, tentando perceber a dinâmica entre as areias e as águas/ondas.

Por outro lado, tem uma componente mais aplicada, através do desenvolvimento de protocolos de actividades lúdico-culturais para crianças em idade escolar, e público em geral, em parceria com um grupo económico ligado à indústria do turismo em Porto Santo.

2. TRABALHO DE CAMPO

Um dos pontos essenciais para o projecto era a recolha de material e reconhecimento em campo de algumas estruturas de carsificação. Como tal, no período de Março/Abril 2009, foi realizada uma campanha de 3 dias em Porto Santo, onde foram recolhidas diversas amostras de areia, seixos vulcânicos, de rizoconcreções e outros elementos sedimentares e biológicos.

Os seixos de eolianito recolhidos foram todos na zona Oriental da ilha, na arriba junto do Calhau da Serra de Fora. Aqui foi observado uma praia rochosa, composta maioritariamente por seixos de rocha vulcânica, ainda que o eolianito esteja aqui bem representado.

A areia para as experiências foi colhida na praia da Calheta, onde Dantas & Moreira (1989) identificaram várias formas de carsificação, as mais visíveis da ilha de Porto Santo, consoante as autoras, e que será por isso uma zona de grande desequilíbrio entre areias e água do mar.

A amostragem foi aleatória, ainda que se tenha recolhido uma população com uma cor um pouco mais escura, para se poder diferenciar em laboratório, as dissoluções com maior e menor percentagem de grãos mais resistentes.

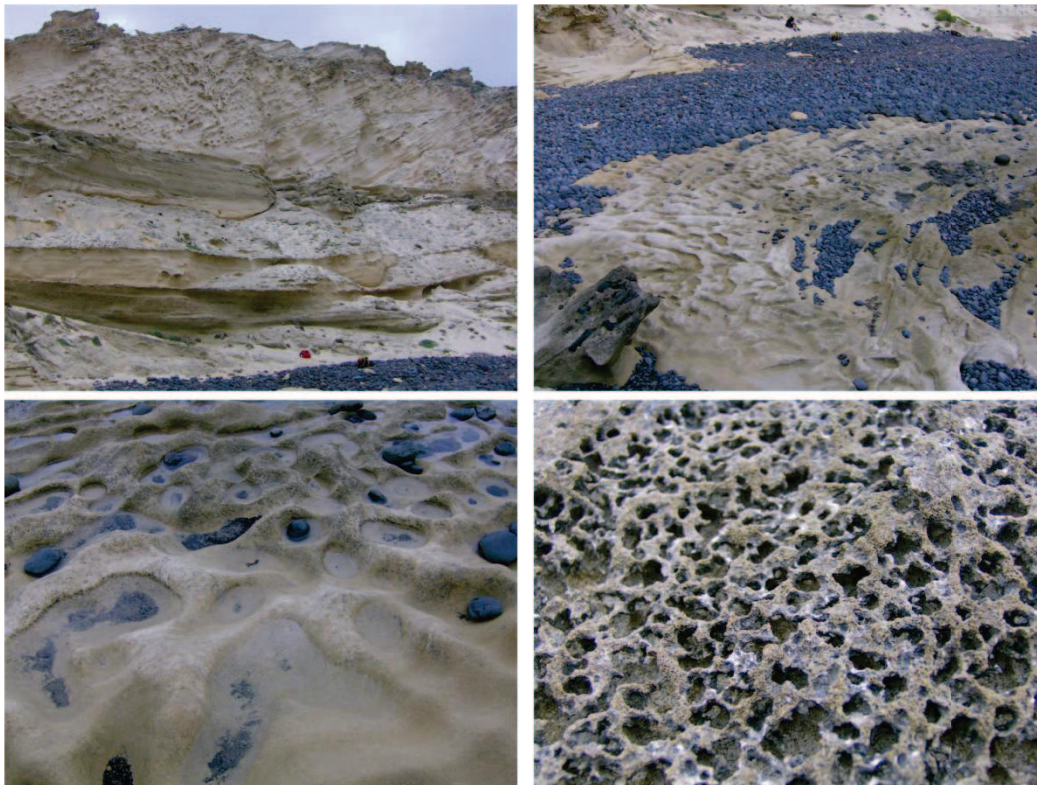


Figura 4. No topo esquerdo, imagem representativa do eolianito, à direita a praia de seixos com estruturas "feminiformes" talhada em eolianito. Na base à esquerda uma aproximação, enquanto que à direita, um possível "reticulado cársico".

3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

a) Introdução

Segundo Borges (1982), matéria cristalina é "toda a matéria dotada de homogeneidade periódica, caracterizada por manifestar propriedades direccionais descontínuas, em mais de uma direcção". Acrescenta "Qualquer massa homogénea de matéria cristalina diz-se ser um cristal. Um cristal é constituído por um arranjo de átomos, obedecendo a uma série de "leis" de simetria, possíveis de identificar através de vários operadores de simetria. Estes arranjos, repetidos ao longo do espaço, conferem uma estrutura tridimensional à matéria cristalina, que difere de mineral para mineral.

W.K. Röntgen descobriu, em 1895, uma nova radiação quando os átomos de um elemento são bombardeados por electrões animados de energia cinética elevada, que designou por raios-X. Em 1912, Max von Laue interessou-se pelo efeito da passagem de raios-X pela estrutura regular de um cristal. Alguns anos mais tarde com Bragg e Bragg, pai e filho, a Cristalografia e a Química sofrem significativa evolução ao observar que as manchas de difracção registadas num filme plano, de forma elíptica, poderiam ser explicadas como reflexos de uma radiação incidente nas diferentes famílias de planos atómicos do cristal. Percepcionaram ainda que os diferentes comprimentos de onda encontrados por Laue na radiação difractada, corresponderiam a uma acção selectiva das diferentes famílias daqueles planos sobre uma gama contínua de comprimentos de onda incidente (Borges, 1982).

Um tubo de produção de raios-X é constituído por um filamento e um anticátodo, fechado num recipiente bem selado. O filamento, quando aquecido pela passagem de uma corrente eléctrica fraca, emite electrões. Como resultado da diferença de potencial criada entre o filamento e o anticátodo, os electrões são acelerados a grande velocidade e bombardeiam o anticátodo, onde são desacelerados como consequência dos choques com os seus átomos. Após o primeiro choque, a energia cinética de um electrão será dissipada com um novo choque com outro átomo, resultando na emissão de raios-X com comprimento de onda superior ao primeiro (Borges, 1982). A radiação contínua desde o máximo até ao mínimo é denominada como “branca”. Em sobreposição a esta radiação, ocorrem radiações de comprimento de onda bem definidos e com intensidades muito superiores, materializando-se, graficamente, em picos na curva correspondente à radiação branca. Estas, dependem do elemento gerador de raios-X, designando-se por “radiações (ou linhas) características” (Borges 1982). Estas radiações resultam do impacto directo dos electrões disparados no filamento com os electrões dos átomos do anticátodo. Se a energia do electrão acelerado for suficientemente elevada, um dos electrões de uma das órbitas internas do átomo do elemento bombardeado pode ser expulso desse mesmo átomo, que se torna instável. Devido a essa instabilidade, um electrão de uma órbita mais externa do mesmo átomo, perde energia para ocupar a lacuna electrónica, que é irradiada sob a forma de raios-X.

O preenchimento de uma lacuna electrónica numa orbital é conseguido muito possivelmente com a transferência de um electrão exterior, adjacente (Borges, 1982). A lacuna criada será, por sua vez, muito provavelmente preenchida por um electrão da orbital seguinte e assim sucessivamente, até que o átomo regresse ao seu estado fundamental.

A passagem de raios-X através da matéria é acompanhada por uma progressiva diminuição da sua intensidade. Numa dada substância e para um dado comprimento de onda da radiação, a absorção aumenta exponencialmente com a espessura de material atravessado, definindo-se o coeficiente de absorção linear (Borges 1982).

Este autor também refere que “o coeficiente de absorção tende a aumentar com o comprimento de onda”, ainda que ocorram séries de descontinuidades abruptas – de absorção. Estas descontinuidades resultam da ressonância entre a radiação incidente e um dos níveis electrónicos dos átomos da substância atravessada pela radiação – radiações características.

Lei de Bragg

Para uma dada família de planos reticulares (hkl), caracterizada pelo espaçamento d e com uma orientação, relativamente ao feixe incidente de raios-X, expressa pelo ângulo de incidência, θ , parte da radiação incidente reflecte-se no primeiro daqueles planos, mas a restante penetra na estrutura e é reflectida nos seguintes. Para que essas ondas reflectidas se reforcem, é necessário que a diferença de percursos de raios incidentes e reflectidos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ) da radiação monocromática incidente (Borges, 1982).

$$2d \sin \theta = n\lambda, \text{ com } n \text{ como ordem de difracção.}$$

Método do pó ou de Debye-Scherrer

Neste método a amostra é reduzida a pó, sendo colocada na câmara cilíndrica, no trajecto de raios-X monocromáticos. Quando o feixe incide no pó cristalino, dada a distribuição aleatória dos vários grãos, qualquer plano reticular assume todas as direcções possíveis, relativamente ao feixe incidente. Desse modo, ocorre sempre incidência segundo um ângulo tal que satisfaça a condição de Bragg. É possível registar todas as diferenças hkl estruturalmente possíveis, desde que suficientemente intensas (Borges, 1982).

As várias distâncias d obtidas serão fundamentais para determinar os cristais presentes em cada amostra, já que consoante o arranjo geométrico (cristalográfico) de cada mineral, as distâncias entre os átomos serão distintas e tal diferença, sendo captada pela radiação, é uma assinatura única, ou quase única. Como cada cristal, tem mais do que um plano possível de emitir raios-X (um cristal é tridimensional), existem diferentes distâncias num mesmo cristal (com excepção dos cristais cúbicos que são isotrópicos em todas as direcções) que podem ser captadas e permitirem uma identificação exacta do mineral.

No presente estudo é importante diferenciar nas nossas amostras carbonatadas os teores em Calcite e em Aragonite dado o seu diferente potencial de dissolução. Tal é possível, porque ainda que a calcite e a aragonite sejam polimorfos de carbonato de cálcio, cristalizam em sistemas diferentes. A Calcite cristaliza no sistema hexagonal e Aragonite cristaliza no sistema ortorrômbico (Fig.5).

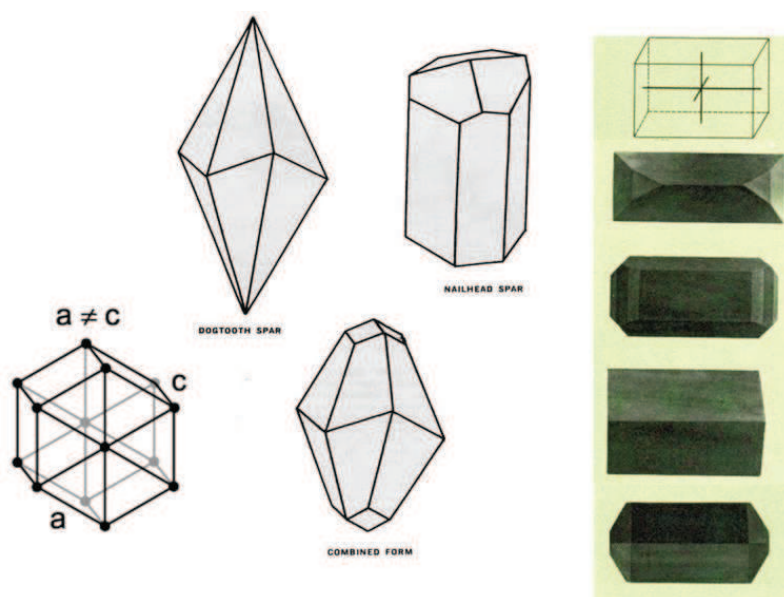


Figura 5. Representações esquemáticas de cristais à esquerda de calcite e à direita de aragonite. Imagens retiradas de wikipedia.

No entanto, na determinação destes dois minerais através da difracção de raios-X surgem dificuldades. Uma delas relaciona-se com o posicionamento da curva de calibração e na reprodutibilidade das intensidades observadas. Ambas dependem da precisão do aparelho (Davies & Hooper, 1962). Também é necessário grande cuidado na preparação da amostra, neste caso do pó. Como já foi referido, por este método ficarão à superfície diversos grãos que

se não tiverem devidamente “compactados” e a superfície em exposição bastante lisa irão produzir erros na leitura, erros esses que dificultam a interpretação. Ainda relativamente à interpretação de dados, note-se que devido à menor estabilidade da Aragonite nas condições atmosféricas, esta terá tendência para se transformar em Calcite. Caso tal aconteça, os dados poderão não ser muito fidedignos.

b) Metodologia

Para preservar o carácter de aleatoriedade da amostra que iria ser submetida à difracção de raios-X, tornando-se esta análise mais representativa da população em estudo, a areia recolhida em campo foi:

- i. Colocada e espalhada uniformemente numa folha de papel A4;
- ii. Delimitaram-se um número aleatório de divisões na folha de papel;
- iii. De cada divisão foi retirada uma porção para um gobelé;
- iv. Pesou-se uma quantidade de areia próxima de 5g;
- v. Colocou-se a areia num almofariz e com o pilão macerou-se a areia carbonatada;
- vi. Após toda a areia contida no almofariz estar reduzida a um pó muito fino, esta foi colocada num frasco de plástico identificado;
- vii. Repetiram-se todos os passos anteriores para 6 amostras;
- viii. Pegou-se numa folha A4 e dividiu-se em duas. Metade da folha foi vincada ao meio;
- ix. Sobre a folha foi depositado parte do conteúdo de um frasco de plástico com areia;
- x. Pegou-se numa lâmina simples e numa lâmina apropriada para a difracção de raios-X, um pouco mais espessa e com uma depressão rectangular, e foram unidas, com a depressão no meio, tendo sido fixadas com fita-cola;
- xi. Após as lâminas estarem bem fixas, verteu-se a areia, em pó, para o orifício criado entre as duas lâminas, até perfazer todo o espaço;
- xii. Com um dedo, tapou-se a abertura e com pancadas secas na mesa, tentou compactar-se ao máximo o pó;
- xiii. Após o último passo, caso houvesse espaço livre, voltou-se a repetir xi. e xii;
- xiv. Depois de concluídos os passos anteriores, procedeu-se à remoção da lâmina simples;
- xv. Após remoção de algum pó que se tivesse escapado para fora da depressão, a preparação estava pronta;
- xvi. Repetiram-se os passos viii. ao xv. para todas as amostras;
- xvii. Após ligar a máquina, a amostra foi colocada na câmara de raios-X, através de regras de segurança estipuladas;

- xviii. Ligou-se o computador, aguardando 1 hora para que a difracção terminasse;
- xix. Para as seguintes amostras, já não foi necessário ligar os aparelhos, sendo apenas obrigatório desligar a câmara de raios-X – *shutter* – entre cada análise.

Apresentação de resultados

Em Anexo as tabelas e gráficos dos resultados obtidos em Raios-X.

Discussão dos resultados

A determinação dos minerais presentes foi baseada nas tabelas de identificação de minerais em anexo. A partir das distâncias de cada mineral, tentou-se fixar o melhor mineral, escolhendo-se a Calcite e a todos os minerais seguintes foi adicionado o valor da diferença entre distância observada e a real da Calcite. Como não foi usado um padrão, logo à partida o erro era maior. A este erro foi adicionado um segundo, devido à falta de um filtro para a “branca” no difractómetro. Deste modo, foi também impossível determinar quantidades de cada mineral presente.

A interpretação dos picos está registada em Anexo, por impossibilidade de apresentação destes dados de outra forma.

Esta análise é, no entanto, reprodutível, podendo ser utilizada em ocasiões futuras.

Conclusões

Assumindo que à interpretação está associada um erro, mas que esse erro não terá sido o suficiente para camuflar os mineral, é expectável existir Calcite e Aragonite e Augite. Possivelmente também Plagioclase e em alguns casos Diópsido e Rútilo.

Teste Meigen

Este teste foi primeiramente descrito por Meigen (1901), mergulhando as rochas em nitrato de cobalto.

- i. Para verificar a presença de Aragonite e a sua quantidade relativamente à Calcite, foi necessário proceder à preparação de uma solução de nitrato de cobalto - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – a 0.1N;
- ii. Pesou-se 0,2 grama de areia num gobelé;
- iii. Adicionou-se 2ml do nitrato de cobalto à areia mais vulcânica (Bi);
- iv. Aguardaram-se 20 minutos, para que a Aragonite ganhasse um tom rosado, enquanto que a Calcite permanece-se incolor;
- v. Repetiu-se o mesmo procedimento para a areia mais carbonatada (Ai)

Resultados

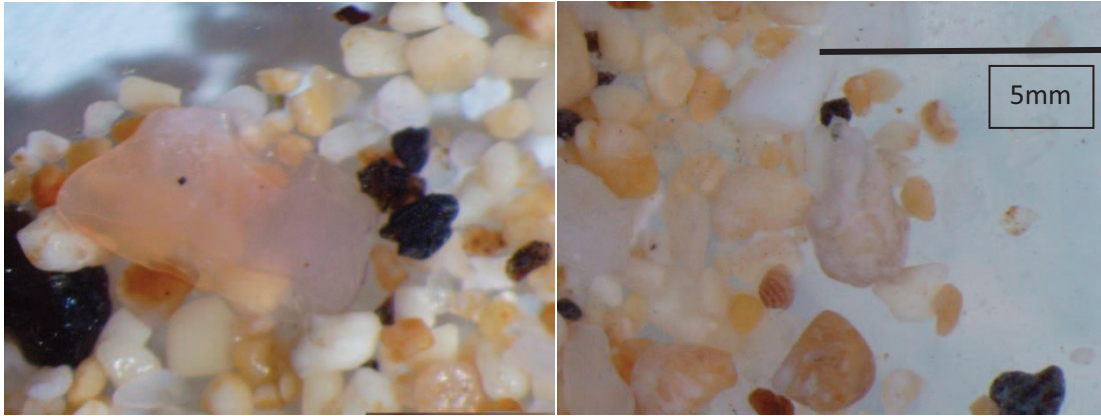


Figura 6. Observação na lupa Olympus dos grãos de Aragonite à esquerda, a amostra de areia A e à direita, B.

Discussão dos resultados

A partir do teste de Meigen, verificou-se de facto a coloração de alguns grãos, ficando rosados. No entanto, foram muito poucos os grãos que estavam evidentemente corados, com um tom mais lilás.

4. EXPERIÊNCIAS LABORATORIAIS

a) Introdução

Com o conjunto de experiências laboratoriais que se seguem, pretende-se modelar a acção dinâmica entre água do mar e areias/eolianito, ainda que não seja possível controlar todas as variáveis. No final, pretende-se perceber que diferenças a nível químico ocorrem nas águas marinhas, analisando o seu quimismo e que diferenças se verificam nas areias e nos seixos, após estarem em contacto com a água, ambas animadas com o movimento de cada dispositivo.

Para tal, foi necessário montar 3 dispositivos: um onde estivessem os seixos de eolianito, outro para as areias carbonatadas e outro para areias carbonatadas com maior contributo de areias vulcânicas.

O dispositivo A foi preparado a partir da componente mecânica e eléctrica de um vulgar aspirador doméstico, no qual foi inserido um mecanismo que transformasse a energia de rotação fornecida pelo motor electromagnético num movimento orbital, capaz de fazer rodar um copo segundo um eixo oblíquo .

Deste modo, os seixos colocados no copo poderiam girar e chocarem entre si, ao mesmo tempo que se colocava alguma água para aproximar o processo da realidade e baixar a temperatura.

Tanto o dispositivo B como o C teriam como objectivo principal fazer as areias moverem-se num meio aquoso, de forma a que no final pudessem ser contabilizadas diferenças na composição das águas do mar e na dimensão das areias. O dispositivo B funciona através de um magnetómetro, com um íman a agitar a água, fazendo por sua vez agitar as areias,

enquanto que o dispositivo C funciona através do movimento de uma tómbola, adquirida comercialmente das que são utilizadas para polir seixos.

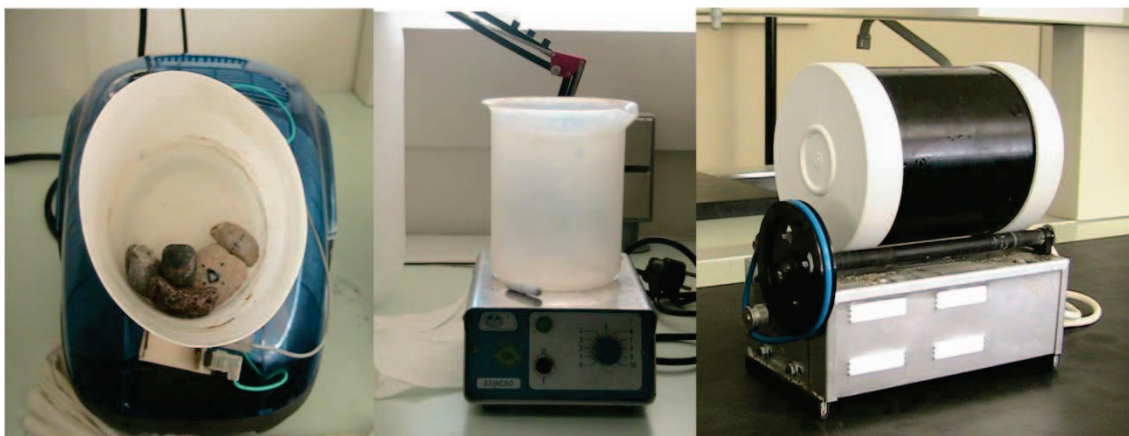


Figura 7. Da esquerda para a direita, o dispositivo A, o B e o C.

b) Metodologia

Das areias colhidas em campo, foram seleccionadas duas para as experiências. Ambas da praia da Calheta (extremidade ocidental da Praia do Porto Santo), sendo que uma de areia mais clara, mais carbonatada, e outra mais escura, mais vulcânica, ainda que muito carbonatada. A água do mar foi colhida em Portugal Continental, por manifesta impossibilidade de trazer água do mar da região do Porto Santo, em quantidade suficiente para as experiências.

- i. As duas amostras foram colocadas em gobelés de 1L e levadas à estufa a 60°C durante 1 dia até à secagem completa das areias;
- ii. As areias foram pesadas para que, pelo menos e com perdas possíveis durante a experiência, no final restassem 100g. Assim, pesou-se cerca de 150g;
- iii. Após pesagem, a areia foi colocada em cada um dos dispositivos. No B, num gobelé de 1L e em C, na tómbola;
- iv. Perfez-se o volume dos recipientes com a água do mar, para que existisse cerca de 1L de água presente;
- v. Ligaram-se os dispositivos à corrente;
- vi. Colocaram-se os seixos de eolianito num gobelé e colocaram-se na estufa durante 1 dia;
- vii. Após a secagem foram pesados numa balança de precisão;
- viii. Com uma caneta de acetato, os seixos foram identificados com as letras A, B, C, D e E, indicando através de linhas os locais onde seriam realizadas as medições;
- ix. Mediu-se o comprimento, largura e espessura de cada seixo com uma craveira;

- x. Colocaram-se 3 seixos de eolianito, A, B e C no copo e colocou-se uma quantidade aleatória, ainda que pouca, de água do mar no recipiente;
- xi. Após terminada a experiência com os seixos de eolianito, repetiu-se o último passo, agora com os seixos D e E e três seixos vulcânicos de dimensões semelhantes.

c) Preparação dos dispositivos

➤ **Dispositivo A**

Este dispositivo apresenta algumas limitações, principalmente ao nível da capacidade. Isto acontece devido ao esforço que o motor tem em manter uma velocidade de rotação muito baixa para um copo na sua extremidade muito pesado. A rotação deve ser baixa, já que para velocidades maiores os seixos são forçados contra a parede lateral do copo pela força centrífuga e não chocam uns com os outros. Devido a esta limitação, escolheu realizar-se a experiência com poucos seixos e com praticamente nenhuma água. Como a velocidade de rotação acaba por oscilar, também não foram efectuados quaisquer cálculos para determinação de uma distancia linear média percorrida por cada seixo.

O dispositivo apresenta um suporte em plástico, onde se inseriu o copo com os seixos e a água. Através de um botão regulável, ligou-se o dispositivo e regulou-se a velocidade. Para alcançar velocidades mais baixas, primeiramente ligou-se numa mais alta, aguardaram-se alguns segundos para que o motor ganhasse cinética e depois baixou-se para a velocidade mais baixa possível, capaz de fazer rolar os seixos.

- i. Após introduzir os seixos devidamente identificados e medidos, deixou-se o dispositivo trabalhar durante cerca de 18-20 horas;
- ii. Retiraram-se os seixos e foram colocados num gobelé;
- iii. Colou-se o gobelé numa estufa a 60º durante 5-6 horas;
- iv. Retirou-se o gobelé com uma pinça e colocou-se uma caixa de petri na balança;
- v. Pesaram-se os seixos;
- vi. Após pesagem, recorreu-se a uma craveira para os medir convenientemente;
- vii. Colocaram-se os seixos novamente no dispositivo;
- viii. Repetiram-se os passos anteriores 2 vezes;
- ix. Após a terceira medição, foram preparados outros seixos que tomaram os mesmos passos que os anteriores.

- Apresentação de Resultados

| Parâmetros | A | A1 | A2 | A3 | B | B1 | B2 | B3 | C | C1 | C2 | C3 | D | D1 | D2 | D3 | E | E1 | E2 | E3 |
|------------------|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Peso (g) | 33,08 | 34,5 | 36,17 | | 37,04 | 37,9 | 39,72 | | 16,93 | 16,18 | 16,08 | | 15,52 | 15,42 | 15,42 | 15,47 | 6,36 | 6,18 | 6,18 | 6,2 |
| Comprimento (mm) | 39,64 | 39,59 | 39,59 | | 44,02 | 44,64 | 44,32 | | 29,21 | 29,9 | 29,31 | | 40,75 | 40,44 | 40,32 | 40,14 | 31,52 | 31,39 | 31,35 | 31,2 |
| Largura (mm) | 39,29 | 39,07 | 39,54 | | 29,62 | 29,59 | 29,05 | | 29,63 | 29,21 | 29 | | 31,9 | 31,48 | 31,41 | 31,21 | 15,54 | 15,35 | 15,32 | 15,3 |
| Espessura (mm) | 25,24 | 24,96 | 23,3 | | 26,64 | 25,62 | 25,1 | | 21,35 | 19,72 | 19,65 | | 12,12 | 12,08 | 12,06 | 11,92 | 12,04 | 11,81 | 11,77 | 11,72 |

Figura 8. Tabela com os resultados obtidos relativamente à experiência com os seixos de eolianito (A, B e C) e os seixos de eolianito com seixos vulcânicos (D e E).

- Observações

Em praticamente todas as medições se verificou que os seixos de eolianito tinham uma capa acinzentada a cobri-los, como um cimento. Como resíduo no copo da experiência, verificou-se que a água ficava mais turva e que de facto surgiam resíduos de areia nas paredes do copo.

- Discussão dos Resultados obtidos

Verificou-se que após a experiência, todos os seixos de eolianito sofreram uma redução das suas dimensões relativamente às iniciais. Tal era expectável, já que devido ao movimento de colisão entre os seixos, existe uma tendência para arrancar massa a cada um.

Também se verificou que pela acção mais mecânica do que química (choques entre os seixos) que existe transposição de material do eolianito para um estado não coeso, areia, e para um estado em suspensão ou solução (como partículas muito finas ou como iões dissolvidos), tornando a água mais turva. Como nesta experiência não foi possível fazer uma análise às águas, não é possível concluir se de facto ocorreu dissolução dos iões. A água presente era sempre pouca, devido à capacidade do equipamento, pelo que se espera que ocorrendo alguma dissolução, rapidamente sature e precipite, daí que se observe uma patine acinzentada, associada a um cimento carbonatado. Contudo, e como já foi referido, não é possível distinguir se as partículas finas de carbonato se associaram sobre o seixo de eolianito e cimentaram ou se da solução ocorreu precipitação.

Relativamente às duas experiências, verificou-se que a perda de massa foi maior no primeiro dispositivo só com seixos de eolianito do que no segundo, em que coexistiram seixos de eolianito com seixos vulcânicos. Estes resultados foram algo surpreendentes, já que se esperava uma maior redução dos seixos de eolianito em presença de uma rocha mais dura e que contivesse algum silício, elemento que combinado com a água a torna muito mais agressiva, com maior poder de dissolução. Esta menor redução, sem excluir a possibilidade de alguma imprecisão nas medições, poderá estar associada ao facto de para um período muito curto de interacção entre seixos não ocorrerem diferenças significativas, capazes de realçar a existência de seixos mais duros, resultados que podem só ser visíveis ao longo do tempo, ou devido ao facto dos seixos de rocha basáltica serem muito mais lisos do que os de arenito pelo que, apesar da sua maior dureza, na realidade produzirem uma redução do atrito durante os choques. Estes resultados também poderão ser indicativos de que não há maior perda de massa por parte do eolianito por estar em presença de seixos vulcânicos, ainda que tal contrarie dados observados de campo, em que na praia do Calhau da Serra de Fora se observam muitos mais seixos de rocha vulcânica do que de eolianito, ainda que o eolianito seja a fonte mais próxima, cobrindo uma arribas fósil. Tal parece induzir que os seixos mais resistentes funcionem aditivamente à acção química da água, na dissolução deste material. Algo também curioso, foi o aumento de peso verificado nos seixos. Este aumento, ainda que pudesse ser explicado com um aumento de cimento carbonatado nos seixos, será antes erro de laboratório, já que entre experiência e medições não foi possível aguardar um dia para que o seixo secasse completamente, o que poderá ter originado a inclusão de água crescente em todos os seixos, conduzindo ao aumento do seu peso. Era de esperar que com a perda de massa, o peso diminuísse.

- Conclusão

É possível perceber com esta experiência, que de facto, por acção mecânica auxiliada por pela água, ocorre a desagregação do eolianito, ainda que sempre ao longo do seu bordo e nunca por fragmentação em seixos de menores dimensões. Esta desagregação dá origem novamente a areia, daí que seja de facto legítimo, afirmar que as areias de Porto Santo derivem fundamentalmente do eolianito e que não sejam areias formadas pela acumulação actual de conchas, já que estas pouco se vêem e quando estão presentes são sempre muito baças e pouco arredondadas. Devido à sua cor bastante amarelada, também são distintas das areias formadas pela acumulação mais colorida de conchas actuais de organismos, ou branca simplesmente pela precipitação química de carbonato de cálcio, possivelmente como micrite. No entanto, não foi possível perceber se de facto o contributo vulcânico auxilia esta desagregação e entrada em solução de iões de carbonato e cálcio. A acrescentar, toda a experiência foi realizada em circuito fechado, algo que não acontece no ambiente natural, em que há sempre renovação de água, com novo, mas possível, potencial de dissolução.

É portanto de concluir que a reprodução de ambientes naturais em laboratório não é de fácil execução e que é necessário tempo e tecnologia para se reproduzirem com a maior fidelidade as condições naturais, para que se possam retirar conclusões assertivas.

➤ Dispositivo B – Magnético

Este dispositivo foi pensado para fazer rolar a areia, tentando que esta choque entre si o máximo de forma a reproduzir o que se passará numa praia, onde os grãos de areia são postos em movimento e se desgastam uns contra os outros, pela energia que as ondas transferem para a zona costeira.

Este dispositivo apresenta também algumas limitações. Não funciona para velocidades muito baixas (os grãos não se movem significativamente) nem muito elevadas (a maioria dos grãos não contacta entre si). Determinou-se um valor intermédio de velocidade (40 rpm) suficiente para pelo menos metade da areia que se encontra no gobelé, no seu fundo, seja posta em movimento e choque entre si. A restante viaja um pouco mais acima no gobelé, participando menos no desgaste mecânico.

Este dispositivo também tem um problema de capacidade, neste caso de modo inverso ao dispositivo anterior. Funciona muito melhor com maior quantidade de água. Quanto mais água, mais potencial é gerado na mesma para fomentar o transporte de partículas.

Após se ter iniciado a experiência, aguardou-se cerca de dia e meio para fazer medições. Desligou-se a máquina e deixou-se durante uma hora a decantar;

- i. Depois, com uma pipeta de 100ml e uma pompete, pipetaram-se 200ml e com uma pipeta de 10ml, mais 20 ml de água. Esta água foi colocada num frasco devidamente identificado.
- ii. O frasco foi colocado no frigorífico, para não perder o seu conteúdo em CO_2^0 .
- iii. Voltou a ligar-se o dispositivo.
- iv. Repetiu-se este procedimento 2 vezes.
- v. Após serem retirados os últimos 220ml de água, a areia no gobelé foi separada da restante água por decantação e foi colocada numa estufa a 55°.

➤ Dispositivo C - Tômbola

Este dispositivo, tal como o anterior, teve como objectivo fazer rolar as areias, aproveitando esse movimento para provocar choques entre si (acção mecânica) e ao mesmo tempo na presença de água do mar, para que se pudesse quantificar eventuais acções químicas de dissolução.

O único inconveniente deste dispositivo é que não é transparente, pelo que não se percebeu que tipo de movimento as areias tomavam. No entanto, a baixa velocidade do processo provocou a fricção das areias nas paredes do recipiente promovendo a sua abrasão mecânica e dissolução química .

- i. Após se ter iniciado a experiência, aguardou-se cerca de dia e meio para fazer medições. Desligou-se a máquina e deixou-se durante uma hora a decantar;

- ii. Depois, com uma pipeta de 100ml e uma pompete, pipetaram-se 200ml e com uma pipeta de 10ml, mais 20 ml de água. Esta água foi colocada num frasco devidamente identificado.
 - iii. O frasco foi colocado no frigorífico, para não perder o seu conteúdo em CO_2^0 .
 - iv. Voltou a ligar-se o dispositivo.
 - v. Repetiu-se este procedimento 2 vezes.
 - vi. Após retirar os últimos 220ml de água, a areia no gobelé foi separada da restante água por decantação e foi colocada numa estufa a 55°.
- Tratamento das amostras

I. Granulometria

Introdução

Os movimentos combinados da água e do vento separam as partículas por dimensões. Assim, diversos depósitos sedimentares consistem em apenas areia, silte ou argila. No entanto, quando partículas com diferentes origens convergem, ocorre mistura de dimensões de diferentes grãos. Estes grãos, consoante a sua dimensão podem ter três designações gerais. Segundo Friedman & Sanders (1978), estes designam-se como cascalho (blocos, calhaus ou seixos), areia (grosseira, média ou fina) e lama (argilas e siltes).

Após o ensaio granulométrico, as areias são separadas por classes, classes essas que variam consoante o tipo de areia e o estudo pretendido, e o seu peso é transformado numa percentagem, a partir da qual se faz a extrapolação da amostra para a população.

| ϕ | Português | Inglês | mm |
|--------|--------------------------|--------------------|--------|
| -9 | Bloco | Boulder | 512 |
| -8 | | | 256 |
| -7 | Seixo | Cobble | 128 |
| -6 | | | 64 |
| -5 | | | 32 |
| -4 | Cascalho muito grosseiro | Very coarse gravel | 16 |
| -3 | Cascalho grosseiro | Coarse gravel | 8 |
| -2 | Cascalho médio | Medium gravel | 4 |
| -1 | Cascalho fino | Fine gravel | 2 |
| 0 | Areia muito grosseira | Very coarse sand | 1,000 |
| 1 | Areia grosseira | Coarse sand | 0,500 |
| 2 | Areia média | Medium sand | 0,250 |
| 3 | Areia fina | Fine sand | 0,125 |
| 4 | Areia muito fina | Very fine sand | 0,0625 |
| 5 | Silte grosseiro | Coarse silt | 31,25 |
| 6 | Silte médio | Medium silt | 15,63 |
| 7 | Silte fino | Fine silt | 7,81 |
| 8 | Silte muito fino | Very fine silt | 3,91 |
| 9 | Argila grosseira | Coarse clay | 1,95 |
| 10 | Argila média | Medium clay | 0,98 |
| 11 | Argila fina | Fine clay | 0,49 |
| 12 | Argila muito fina | Very fine clay | 0,24 |
| 13 | Colóides | Colloid | 0,12 |

Figura 9. Escala de Wentworth. Imagem retirada de <http://www.aprh.pt/rgci/glossario/escalafi.jpg>.

Estas análises são realizadas através de métodos estatísticos como a média gráfica, o desvio-padrão gráfico, a assimetria gráfica e a curtose gráfica, parâmetros propostos por Folk & Ward (1958).

A média gráfica exprime a tendência central da distribuição granulométrica, ou seja, a sua dimensão “média”. Depende fundamentalmente da energia do agente de transporte e da distribuição dimensional na fonte de alimentação.

| Calibragem | ϕ |
|--------------------|----------|
| Muito boa | <0.35 |
| boa | 0.35-0.5 |
| moderadamente boa | 0.5-0.8 |
| moderada | 0.8-1.4 |
| fraca | 1.4-2 |
| muito fraca | 2-2.6 |
| extremamente fraca | >2.6 |

Figura 10 Calibragem de areias baseada no desvio-padrão. Adaptado de Friedman & Sanders (1978).

O desvio-padrão gráfico exprime, por sua vez, a calibragem do sedimento, traduzindo-se na maior ou menor dispersão da curva de distribuição. Depende de variações de energia do agente de transporte, da incorporação ocasional de sedimentos de partículas maiores ou menores que a dimensão média ou ainda de modos distintos de deposição.

| Classificação | Assimetria |
|---------------------------|--------------|
| muito negativa | (-1; -0.3) |
| negativa | (-0.3; -0.1) |
| Aproximadamente simétrica | (-0.1; 0.1) |
| positiva | (0.1; 0.3) |
| muito positiva | (0.3; 1) |

Figura 11. Classificação das areias quanto à sua assimetria.

A assimetria gráfica corresponde ao desvio assimétrico da distribuição granulométrica relativamente à sua tendência central, ou seja, o predomínio da fracção mais grosseira ($SK > 0$) ou mais fina ($SK < 0$) em relação à média gráfica.

A curtose gráfica exprime apenas a forma da curva de distribuição, a partir da razão entre a calibragem nos 90% centrais e nos 50% centrais da distribuição.

| Classificação | Curtose |
|--------------------|----------|
| muito platicúrtica | <0.67 |
| platicúrtica | 0.67-0.9 |
| mesocúrtica | 0.9-1.11 |
| leptocúrtica | 1.11-1.5 |
| muito leptocúrtica | 1.5-3 |

Figura 12. Classificação da curva de distribuição.

No presente estudo, o interesse em ser realizado um ensaio granulométrico centra-se na percepção do que poderá acontecer às areias após algum tempo de contacto com água do mar, num regime de agitação. Após uma primeira análise em que é padronizada a areia em estudo, através de um ensaio granulométrico correspondendo ao t0 da experiência, realiza-se uma outra granulometria, que corresponde ao final da experiência.

Compar

ando os resultados, poderá ser mais ou menos perceptível que mudanças ocorreram e de que forma.

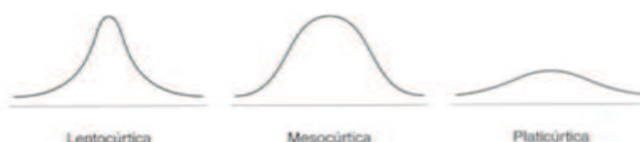


Figura 13. Esquema identificativo de diferentes curvas de distribuição consoante a sua curtose. Retirado de <http://estatisticax.blogspot.com/2008/03/medidas-de-assimetria-e-de-achatamento.html>.

Preparação das amostras

- Após ter cessado a actividade nos dispositivos B e C, as areias foram colocadas em gobelés na estufa a 55°C durante dia e meio;
- Depois de secas, foram agitadas para que não houvesse granulotriagem natural;
- Ligou-se a balança e com a ajuda de uma espátula, a areia foi sendo retirada para um gobelé, de forma a perfazer 100g de areia.
- Seguiu-se a montagem do dispositivo, com a lavagem e limpeza dos crivos, com a ajuda de escovas e estiletes;

- v. De seguida, ordenaram-se os crivos e foram colocados com uma base, do crivo mais fino 4 ϕ até ao mais grosseiro 0.5 ϕ ;
- vi. Despejou-se a areia para o crivo do topo e tampou-se a montagem;
- vii. Ligou-se o agitador, ajustou-se a velocidade e foi escolhido um tempo de agitação médio de 15 minutos;
- viii. Após o término do tempo necessário para a agitação, tirou-se a tampa e o primeiro crivo, o de malha mais grosseira, sendo colocado sobre um prato/base de crivos;
- ix. Com a ajuda de uma escova, pincéis e estiletes, foi removida a fracção retida em cada crivo;
- x. Depois dos crivos bem limpos, cada fracção foi colocada num recipiente pequeno de vidro pesada com rigor 0.01g;
- xi. Anotou-se o peso da primeira fracção de areia e o recipiente foi devidamente identificado;
- xii. Repetiu-se 3 vezes este procedimento a partir do ponto vi, já com todas as areias devidamente pesadas.

Apresentação e tratamento de resultados

| Granulometria das Areias A (mais claras) | | | | Granulometria das Areias B (mais negras) | | | |
|--|----------|----------|----------|--|----------|----------|----------|
| Início Ai | | Final Af | | Início Bi | | Final Bf | |
| ϕ | Peso (g) | ϕ | Peso (g) | ϕ | Peso (g) | ϕ | Peso (g) |
| >0.5 | 6,55 | >0.5 | 16,82 | >0.5 | 13,13 | >0.5 | 13 |
| 0.5-1 | 5,54 | 0.5-1 | 8,9 | 0.5-1 | 7,05 | 0.5-1 | 7,91 |
| 1-1.5 | 6,7 | 1-1.5 | 10,43 | 1-1.5 | 11,18 | 1-1.5 | 13,49 |
| 1.5-2 | 21,8 | 1.5-2 | 22,97 | 1.5-2 | 36,5 | 1.5-2 | 35,31 |
| 2-2.5 | 48,91 | 2-2.5 | 32,77 | 2-2.5 | 29,66 | 2-2.5 | 27,69 |
| 2.5-3 | 9,78 | 2.5-3 | 6,72 | 2.5-3 | 2,59 | 2.5-3 | 2,56 |
| 3-3.5 | 0,3 | 3-3.5 | 0,67 | 3-3.5 | 0,02 | 3-3.5 | 0,04 |
| 3.5-4 | 0,19 | 3.5-4 | 0,36 | 3.5-4 | 0,01 | 3.5-4 | 0,03 |
| <4 | 0,26 | <4 | 0,35 | <4 | 0 | <4 | 0,01 |
| total | 100,03 | total | 99,99 | total | 100,14 | total | 100,04 |

Figura 14. Tabelas com os resultados obtidos da granulometria das amostras Ai, Af, Bi e Bf.

Com a ajuda do programa de excel SEDMAC 59, foram realizados todos os cálculos manualmente. Como tal, considerou-se não colocar as formas, mas antes apresentar as tabelas e os gráficos obtidos pelo programa.

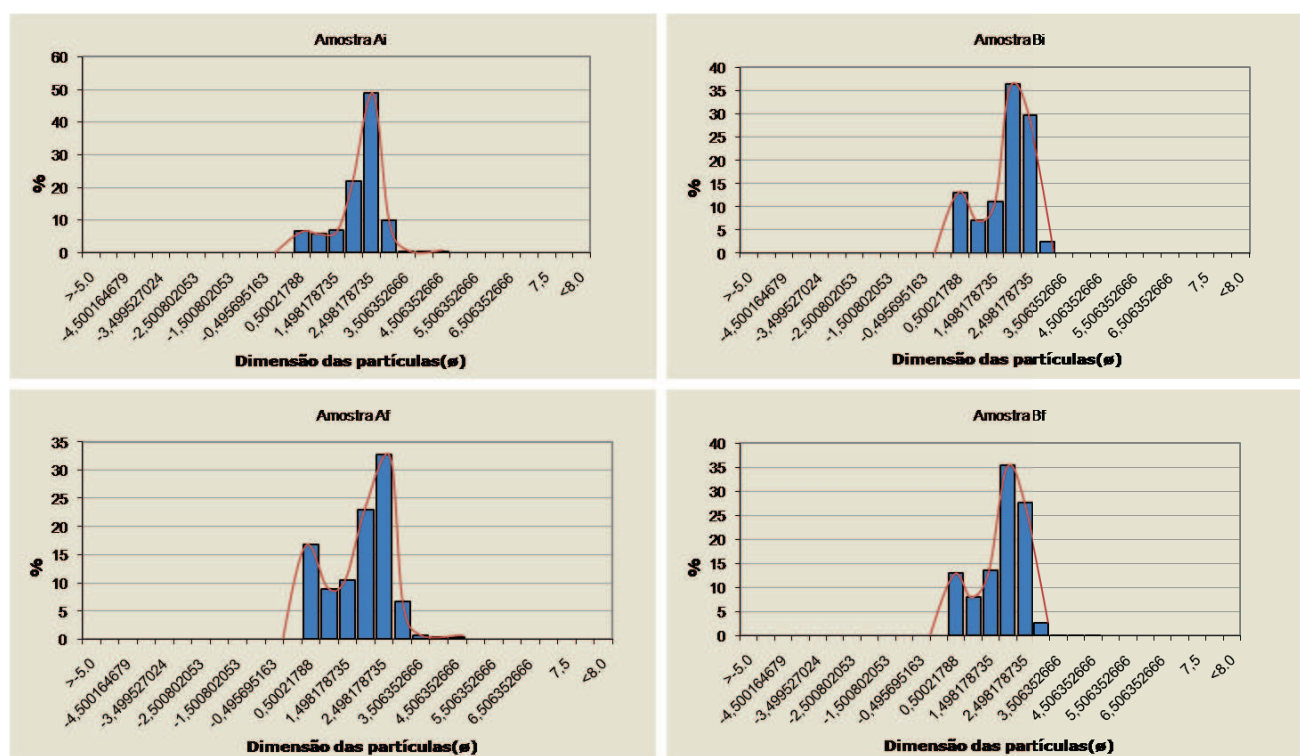


Figura 15. Histogramas representativos da distribuição das areias consoante a sua granulometria, para as amostras A, inicial e final, e B, inicial e final.

| Estatísticas de Folk & Ward ϕ | | | | |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Amostras | Amostra Ai | Amostra Af | Amostra Bi | Amostra Bf |
| Média | 1,94 | 1,55 | 1,58 | 1,56 |
| Desvio-padrão | 0,65 | 0,87 | 0,74 | 0,74 |
| Assimetria | -0,41 | -0,34 | -0,36 | -0,33 |
| Curtose | 1,39 | 0,83 | 1,03 | 0,98 |

| Fracções das dimensões dos grãos % | | | | |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Amostras | Amostra Ai | Amostra Af | Amostra Bi | Amostra Bf |
| Cascalho | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Areia | 99,74 | 99,65 | 100,00 | 99,99 |
| Silte | 0,26 | 0,35 | 0,00 | 0,01 |
| Argila | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Figura 16. Tabelas com os parâmetros de Folk & Ward (1958) para as diversas amostras.

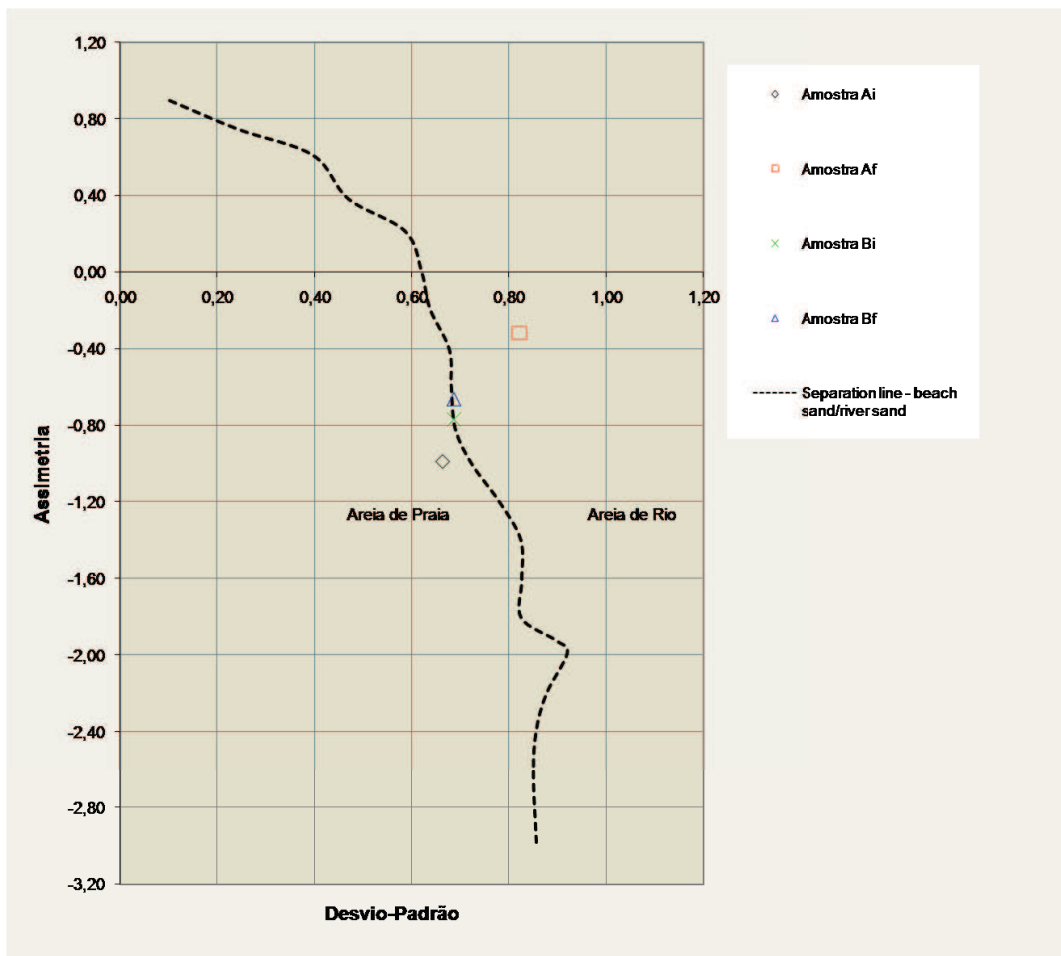


Figura 17. Gráfico de Friedman para classificação do ambiente das areias estudadas, com base na assimetria e no desvio-padrão das amostras.

Discussão dos resultados

A partir dos resultados obtidos é possível classificar quanto à média, todas as amostras como areias médias, sendo que a amostra Ai tem uma tendência para areia fina, aproximando-se de 2ϕ .

Quanto à calibragem das areias, classificação utilizada a partir do desvio-padrão, pode-se notar que todas as amostras excepto Af têm uma calibragem moderadamente boa, enquanto que Af é apenas moderada.

Quanto à assimetria, é possível verificar que todas as amostras se encontram a baixo de -0,3, pelo que são consideradas como areias de assimetria muito negativa. Tal indica que a classe de valores dimensionais de grãos mais observados (a moda) se encontra para a direita da média, classe de areias finas, ainda que a grande maioria da população se encontre para a sua esquerda, correspondente a grãos mais grosseiros/médios.

Quanto à curtose, é apenas possível verificar que a amostra Ai tem uma distribuição platicúrtica enquanto que as restantes têm uma mesocúrtica.

Amostra Ai

Através da leitura do histograma é possível verificar que todas as classes de dimensões de grãos apresentam aproximadamente a mesma frequência relativa até chegar às classes entre 2ϕ e 3ϕ , que chegam perto dos 50% da amostra, estando assim demonstrada a tendência desta amostra para uma granulometria fina. Também se verifica que além de areias, apresenta ainda uma percentagem mínima de siltes.

Mesmo sem dados de morfoscopia, o gráfico de Friedman faz um cálculo a partir da assimetria e do desvio-padrão, tentando diferenciar as areias de um ambiente de praia ou de rio. Segundo esta análise, esta amostra é proveniente de praia.

Amostra Af

A amostra Af é um estágio posterior da amostra Ai, após interação com a água do mar. Estas areias, apresentam uma classe granulométrica inferior à Ai, ou seja, apresentando granularidade mais grosseira. Mas, do mesmo modo, apresenta também uma calibragem mais fraca que a outra, havendo muitos grãos de diferentes classes misturados. Tal, é comprovado por nesta areia se verificar a maior percentagem de siltes de todas as amostras estudadas.

Esta mudança inesperada na dimensão dos grãos, pode ser explicada, possivelmente, por precipitação de sais e possivelmente carbonato de cálcio ao redor dos grãos já formados, processo que é quimicamente mais simples, levando ao aumento da dimensão dos grãos. Por outro lado, poderá estar associado à precipitação de um cimento fino, que terá unido os vários grãos. Tal foi mesmo observado nas amostras, principalmente nas classes mais grosseiras onde é possível distinguir as formas dos grãos a olho nú, que se tinham formado agregados de areias mais finas. Tal, leva a pensar que o aparente aumento de grãos grosseiros seja uma ilusão, mas que esse aumento se deva a agregados de areias finas, que caso não estivessem agregadas iriam contribuir para as classes de areia média e fina.

Ainda assim, para granularidade fina, abaixo de 3.5ϕ , é possível perceber que há um claro aumento de finos em relação à primeira, só podendo ser explicado pelo desgaste das areias mais grosseiras e médias.

Através do gráfico de Friedman, conclui-se que estas areias sejam de rio, já que pelo menos em termos dos parâmetros estatísticos de Folk e Ward (1958), são mais semelhantes com esse tipo de areias. Tendo em conta o dispositivo em que estas areias estavam inseridas, é ainda expectável que o fluxo gerado seja típico de rio, muito mais forte em certas zonas do seu leito, junto ao fundo numa faixa e nas paredes, enquanto que no restante espaço é menos forte, podendo não exercer tanta capacidade abrasiva, o que neste caso de traduziria a menos choques e menor perda de massa para parte das areias e o oposto para aquelas mais sujeitas ao fluxo turbulento.

Amostra Bi

Estas areias apresentam uma média um pouco mais baixa de Ai, como se esperava, já que estas areias eram mais vulcânicas que as anteriores, indicando também uma mistura de areias de origem distinta, o que levaria a um aumento no desvio-padrão, o que também se verificou. Como tal, as areias têm uma granularidade mais grosseira, não estando presentes siltes.

Através da análise do gráfico de Friedman, não é claro a que tipo de ambiente as características granulométricas das areias as colocam, no entanto têm ainda características de areia de praia, mais grosseiras devido ao maior contributo vulcânico.

Amostra Bf

Tal como Af derivou de Ai, Bf derivou de Bi, pelo que também era de esperar encontrar uma redução na dimensão dos grãos, aumentando a percentagem de grãos nas classes mais finas.

O que se verificou, novamente, é que ocorreu um aumento da classe de areias mais grosseira, relativamente à amostra inicial, o que terá originado por compensação, uma diminuição nas classes médias, já que ocorreu um ligeiro aumento também nas classes finas, ocorrendo siltes.

Tal como para Af, colocam-se as mesmas hipóteses. A ocorrência de nucleação, produzindo grãos maiores, mas mais certamente, e porque tal foi observado, precipitação de um cimento fino que terá agregado os grãos de menores dimensões, falseando os resultados.

Pressupõe-se então, que na realidade as areias teriam no final uma distribuição granulométrica mais fina do que a verificada.



Figura 18 Imagens de grãos com dimensões superiores a 0.5ϕ à esquerda Bi e à direita Bf, com detalhe de um agregado de grãos menores.

Segundo Friedman, estas areias estão situadas na mesma zona que Bi, na fronteira entre areias de praia e areias de rio.

II. Análise de águas

Introdução

A Calcite e a Aragonite são polimorfos de Carbonato de Cálcio, sendo que a diferença entre as duas reside na estrutura cristalina, que interfere com o seu campo de estabilidade. Assim sendo, a Calcite é mais estável que a Aragonite nas condições de pressão e temperatura (PT) da atmosfera. No entanto, a Aragonite, o polimorfo de mais alta densidade é termodinamicamente mais estável para temperaturas usuais mas pressões mais elevadas.

A abundância de Aragonite em sedimentos marinhos recentes reflecte uma maior capacidade de crescimento e nucleação de cristais deste mineral relativamente à Calcite em ambientes marinhos (Langmuir, 1997).

A solubilidade dos carbonatos depende da pressão de CO_2 atmosférico, aumentando com o aumento de pressão de CO_2 . A solubilidade também depende do pH, sendo que a

maiores pressões de CO₂ a Calcite fica saturada com pH 7.1, enquanto que a menores pressões de CO₂ esse pH já passa a 8.3. A temperatura também permite a variação da solubilidade, já que com o aumento de temperatura diminui a solubilidade, isto porque a reacção que conduz à solubilização do carbonato de cálcio é exotérmica, pelo que o excesso de calor conduz ao sentido inverso da reacção e consequente precipitação. Outros factores também influenciam a solubilidade dos carbonatos, como por exemplo a fotossíntese e a respiração. A evaporação da água, com consequente aumento relativo de carbonato, conduz à precipitação de carbonatos. A mistura com outras águas e o efeito do ião comum, devido à presença de outros constituintes, na água, que a enriqueçam em cálcio, bicarbonato ou carbonato, permite a sobressaturação da mesma, com consequente diminuição da solubilidade dos carbonatos na água.

Os carbonatos recentes contêm usualmente grandes quantidades de Mg a substituir o Ca ou ainda pequenas quantidades de sulfato a substituir o carbonato. Este facto diminui a solubilidade da Calcite, o que permite a saturação da água em carbonatos mais rapidamente. Isto verifica-se desde que as substituições atómicas e moleculares ocorram em pequenas quantidades (abaixo de 1 a 2%). Contudo, se estas substituições ocorrem em grandes quantidades, os carbonatos tornam-se mais solúveis (Langmuir, 1997). Tal acontece porque o magnésio inibe a nucleação de Calcite, deixando esta de precipitar, resultando na precipitação de grãos mais finos de Aragonite a partir do carbonato de cálcio disponível. Como a Aragonite não é suficientemente estável a condições PT atmosféricas para precipitar cristais de maiores dimensões, formam-se Calcites ricas em magnésio. Outros átomos e moléculas como PO₄, SO₄, Sr, Ba, Pb e orgânicos podem contribuir para este mesmo efeito.

Para medir o nível de saturação de uma água recorre-se ao IS, Índice de Saturação,

$$IS = \frac{Q}{K}$$

LogIS = logQ – logK = 0 em equilíbrio, com Q a constante de equilíbrio num dado instante, neste caso o medido e K a constante de equilíbrio da reacção, também podendo ser designado como solubilidade.

Como só se obtém 0 (zero) com elevada precisão, então considera-se: em equilíbrio - IS [–0,1; 0,1]; subsaturado - IS < –0,1; sobressaturado - IS > 0,1.

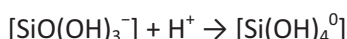
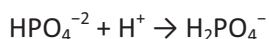
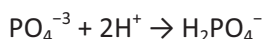
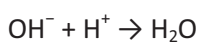
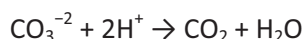
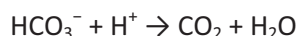
O ambiente em estudo localiza-se na faixa litoral, pelo que o tipo de águas em estudo correspondem às águas superficiais, de temperaturas bastante elevadas, ainda que frias, e com pressões de CO₂ próximas da pressão atmosférica. Como nas praias em estudo não existem grandes cursos fluviais, nem correntes superficiais distintas, não se considera a mistura de águas.

Assim sendo, para verificar o estado de equilíbrio das águas é necessário proceder a uma determinação do cálcio e magnésio presentes, bem como do bicarbonato. Também interessante seria contabilizar o silício presente, devido às características geológicas da ilha,

que poderão conduzir ao maior poder de dissolução da água relativamente ao carbonato, levando à dissolução das areias, constituídas maioritariamente por carbonato de cálcio, para uma dada temperatura.

A alcalinidade é uma propriedade química que indica a capacidade de uma solução de neutralizar. A alcalinidade é igual à soma estequiométrica das substâncias base em solução, carbonato e bicarbonato. Em águas naturais, a alcalinidade resulta da dissolução de dióxido de carbono sob a forma gasosa (da atmosfera, solos ou de origem profunda) e dissolução de carbonatos presentes no solo e rochas hospedeiras. Outros compostos que contribuem para a alcalinidade são os boratos, os hidróxidos, os fosfatos, os silicatos e os nitratos, amoníaco dissolvido, bases conjugadas de ácidos orgânicos e ainda alguns sulfuretos.

A alcalinidade total (A_T) pode ser medida a partir de uma titulação com ácido forte, até que a capacidade das espécies anteriores abaixo do pH do bicarbonato ou do carbonato sejam consumidas e todas as espécies de C se encontrem sob a forma de H_2CO_3 . Este pH equivale usualmente a 4.5 ou 4.45. Atingido este pH, as bases são protonizadas até atingirem o estado livre, não promovendo mais a acção de alcalinidade.



A alcalinidade total (A_T) pode ser obtida através da expressão:

$$A_T = [HCO_3^-]_T + 2[CO_3^{2-}]_T + [B(OH)_4^-]_T + [OH^-]_T + 3[PO_4^{3-}]_T + [HPO_4^{2-}]_T + [SiO(OH)_3^-]_T - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF]$$

Com salinidade próxima de 3,5% e pH 8,1 a 25°C (água do mar), podem ser negligenciadas as espécies $[HSO_4^-]$ e $[HF]$, bem como fosfatos e silicatos.

$$\text{Então, } A_T = [HCO_3^-]_T + 2[CO_3^{2-}]_T + [B(OH)_4^-]_T + [OH^-]_T - [H^+]$$

A presença de CO_2 numa solução não altera a sua alcalinidade, já que são produzidos o mesmo número de espécies equivalentes negativas (HCO_3^- e CO_3^{2-}) e positivas (H^+).



A adição de CO_2 numa solução irá alterar o seu pH, já que a presença de CO_2 leva a um conjunto de reacções (acima indicadas e entre outras) que conduzem ao aumento de

concentração em H^+ , diminuindo o pH das águas, ou seja, aumentando a sua acidez. Se existirem rochas carbonatadas neste sistema e havendo potencial de dissolução das águas, irá aumentar o conteúdo em CO_3^{-2} o que conduz ao consumo de H^+ , aumentando o pH. Deste modo, a dissolução de carbonatos poderá conduzir a um aumento de pH, ainda que ligeiro. Ocorrendo reacção entre o ião CO_3^{-2} e o ião H^+ aumenta a concentração de HCO_3^- o que conduz a um aumento da alcalinidade.

A Dureza Total de uma água é, por definição, a concentração dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} dissolvidos numa solução. A quantidade destes iões associada a iões carbonatados designa-se por Dureza Carbonatada.

Embora não seja uma convenção formal, as águas podem ser classificadas quanto à dureza a partir do seguinte quadro:

Tabela 1. Classificação não formal da Dureza da água, adaptado de <http://fish.mongabay.com/chemistry.htm>.

| Água | | |
|---------------|-----------------|---|
| Classificação | Dureza | Graus de dureza gerais (Degrees of General Hardness) |
| muito mole | 0 a 70 ppm | 0-4 dGH |
| mole (branda) | 70-135 ppm | 4-8 dGH |
| média dureza | 135-200 ppm | 8-12 dGH |
| dura | 200-350 ppm | 12-20 dGH |
| muito dura | mais de 350 ppm | mais de 20 dGH |

A dureza total, bem como a que tem como contribuinte o Ca^{2+} , é calculada a partir de uma titulação, sendo que a dureza dada para o Mg^{2+} é dada pela expressão:

$$d_{Mg} = (dt \times 0,243) - (d_{Ca} \times 0,6075)$$

Ensaaios

Para determinar a composição química da água, nos elementos mais interessantes para o tema em estudo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_2^0 , SiO_2 e HCO_3^-) foi necessário proceder a quatro diferentes titulações (dióxido de carbono gasoso, bicarbonato, Dureza Total e Dureza do Ca^{2+}), a um cálculo numérico (Mg^{2+}) e a uma análise de espectrofotómetro (SiO_2).

Determinação do CO_2^0

- i. Retiraram-se as garrafas devidamente etiquetadas do frigorífico, contendo a água do mar;
- ii. Com a ajuda de uma pipeta e de um pompete, pipetaram-se 100ml de água do mar para um erlenmeyer.
- iii. Colocou-se o medidor de pH no erlenmeyer e após estabilização do mesmo, registou-se o valor;
- iv. Através de uma montagem com bureta iniciou-se a titulação com uma base, NaOH a $\text{N} \times 1/44$;
- v. Após atingir o pH 8.3, todo o dióxido de carbono livre (gasoso) estava consumido, pelo que se registou os mililitros de titulante consumidos;
- vi. Efectuou-se um cálculo numérico de determinação da quantidade de CO_2 consumido e registou-se o valor;
- vii. Estes passos foram repetidos para todas as amostras (7), incluindo a amostra 0, inicial.

Determinação da alcalinidade (bicarbonato)

- i. Foi montado um novo titulante, agora de H_2SO_4 a 0.05M;
- ii. Já com o erlenmeyer com a água do mar, e também com NaOH, foi adicionado, a partir de uma bureta, o ácido;
- iii. Após a água atingir 4.45-4.5 de pH, todo o bicarbonato tinha sido consumido, pelo que se registou o volume de titulante usado;
- iv. Efectuou-se um cálculo numérico de determinação da quantidade de HCO_3^- consumido e registou-se o valor;
- v. Estes passos foram repetidos para todas as amostras (7), incluindo a amostra 0, inicial.

Determinação da Dureza Total

- i. Foi efectuada uma diluição de 10x (10ml de água do mar) para determinar a Dureza Total, devido à grande quantidade de sais dissolvidos na água do mar;
- ii. Num erlenmeyer foi colocado 100ml de água, da amostra diluída, e adicionado um indicador para alcalino-terrosos, bem como algumas gotas de Amónio (NH_3);
- iii. A solução ganhou imediatamente um tom rosado e esse tom foi ficando cada vez mais forte com o consumo do indicador;
- iv. Foi adicionado um titulante, o EDTA, até que a solução mudasse de cor para verde garrafa;
- v. Após a coloração já não se alterar com a adição de qualquer gota, registou-se o volume de titulante gasto;

- vi. Efectuou-se um cálculo numérico de determinação da Dureza Total e registou-se o valor;
- vii. Estes passos foram repetidos para todas as amostras (7), incluindo a amostra 0, inicial.

Determinação da Dureza do Cálcio

- i. Foi efectuada uma diluição de 10x (10ml de água do mar) para determinar a Dureza Total, devido à grande quantidade de sais dissolvidos na água do mar;
- ii. Num erlenmeyer foi colocado 100ml de água, da amostra diluída, e adicionado um indicador, a solução alcoólica de Murexida a 0.1% e 2ml de NaOH (2M).
- iii. A solução ganhou imediatamente um tom lilás e esse tom foi ficando cada vez mais forte com o consumo do indicador;
- iv. Foi adicionado um titulante até que a solução mudasse de cor para roxo forte;
- v. Após a coloração já não se altera com a adição de qualquer gota, registou-se o volume de titulante gasto;
- vi. Efectuou-se um cálculo numérico de determinação da Dureza de cálcio e registou-se o valor;
- vii. Estes passos foram repetidos para todas as amostras (7), incluindo a amostra 0, inicial.

Determinação da Dureza do Magnésio

A partir da expressão $d_{Mg} = (dt \times 0,243) - (d_{Ca} \times 0,6075)$ foi calculada a Dureza do Magnésio.

Determinação da Sílica

- I. Com o auxílio de uma pipeta e de um pompete foram medidos 1ml de HCl e 2ml de Molibdato de Amónio a 10%;
- II. Para fixador utilizou-se 1,5ml de ácido oxálico e perfizeram-se 50ml, sendo que as águas com sílica ganharam um tom amarelado;
- III. Ajustou-se o espectrofotómetro aos 410nm e fez-se a leitura da sílica;
- IV. Efectuou-se um cálculo numérico de determinação da Dureza de cálcio e registou-se o valor;
- V. Estes passos foram repetidos para todas as amostras (7), incluindo a amostra 0, inicial.

Apresentação e tratamento de resultados

Tabela 2. Resultados obtidos após análise química das águas.

| Amostras | pH | T (°C) | CO ₂ ⁰ (mg/L) | HCO ₃ ⁻ (mg/L) | AT (mg/L) | DT (ppm) | Ca ²⁺ (ppm) | Mg ²⁺ (ppm) | SiO ₂ (ppm) |
|----------------------------------|------|--------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------|----------|------------------------|------------------------|------------------------|
| H ₂ Omar ⁰ | 7,98 | 20 | 10,6 | 145,18 | 159,88 | 6440 | 482 | 1262,39 | 0 |
| PS11 | 8,18 | 20 | 68,4 | 284,26 | 379,09 | 6460 | 480 | 1278,13 | 6,1 |
| PS12 | 8,21 | 20 | 90,4 | 305 | 430,33 | 6360 | 488 | 1249,02 | 6,85 |
| PS13 | 8,22 | 20 | 79,4 | 304,39 | 414,47 | 6500 | 560 | 1239,3 | 15,19 |
| PS21 | 8,06 | 20 | 334,6 | 696,62 | 1160,5 | 7220 | 632 | 1371,74 | 1,39 |
| PS22 | 7,81 | 20 | 28,2 | 208,62 | 247,72 | 7840 | 552 | 1579,78 | 0,39 |
| PS23 | 7,78 | 20 | 43,4 | 323,3 | 323,3 | 9020 | 680 | 1778,76 | 9,1 |

Através do programa PHREEQC foi feito o tratamento de dados, sendo computacionalmente calculado o Índice de Saturação (IS).

| -----Saturation indices----- | | | | | -----Saturation indices----- | | | | |
|------------------------------|--------|---------|--------|-------------|------------------------------|--------|---------|--------|-------------------|
| Phase | SI | log IAP | log KT | | Phase | SI | log IAP | log KT | |
| Aragonite | 0.70 | -7.61 | -8.31 | CaCO3 | Aragonite | 1.33 | -6.98 | -8.31 | CaCO3 |
| Calcite | 0.85 | -7.61 | -8.45 | CaCO3 | Calcite | 1.47 | -6.98 | -8.45 | CaCO3 |
| CO2(g) | -3.04 | -4.45 | -1.41 | CO2 | Chalcedony | -0.33 | -3.94 | -3.61 | SiO2 |
| Dolomite | 2.42 | -14.56 | -16.97 | CaMg (CO3)2 | Chrysotile | 3.41 | 36.24 | 32.83 | Mg3Si2O5 (OH)4 |
| H2(g) | -23.91 | 19.92 | 43.83 | H2 | CO2(g) | -2.87 | -4.28 | -1.41 | CO2 |
| H2O(g) | -1.64 | -0.00 | 1.64 | H2O | Dolomite | 3.66 | -13.31 | -16.97 | CaMg (CO3)2 |
| O2(g) | -36.99 | -39.85 | -2.85 | O2 | H2(g) | -24.37 | 19.46 | 43.83 | H2 |
| | | | | | H2O(g) | -1.64 | -0.00 | 1.64 | H2O |
| | | | | | O2(g) | -36.07 | -38.93 | -2.85 | O2 |
| | | | | | Quartz | 0.10 | -3.94 | -4.04 | SiO2 |
| | | | | | Sepiolite | 1.70 | 17.59 | 15.89 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| | | | | | Sepiolite(d) | -1.07 | 17.59 | 18.66 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| | | | | | SiO2(a) | -1.19 | -3.94 | -2.75 | SiO2 |
| | | | | | Talc | 6.38 | 28.36 | 21.98 | Mg3Si4O10 (OH)2 |

| -----Saturation indices----- | | | | | -----Saturation indices----- | | | | |
|------------------------------|--------|---------|--------|-------------------|------------------------------|--------|---------|--------|-------------------|
| Phase | SI | log IAP | log KT | | Phase | SI | log IAP | log KT | |
| Aragonite | 1.24 | -7.07 | -8.31 | CaCO3 | Aragonite | 1.37 | -6.93 | -8.31 | CaCO3 |
| Calcite | 1.39 | -7.07 | -8.45 | CaCO3 | Calcite | 1.52 | -6.93 | -8.45 | CaCO3 |
| Chalcedony | -0.38 | -3.99 | -3.61 | SiO2 | Chalcedony | 0.02 | -3.59 | -3.61 | SiO2 |
| Chrysotile | 3.16 | 35.99 | 32.83 | Mg3Si2O5 (OH)4 | Chrysotile | 4.14 | 36.97 | 32.83 | Mg3Si2O5 (OH)4 |
| CO2(g) | -2.89 | -4.30 | -1.41 | CO2 | CO2(g) | -2.91 | -4.31 | -1.41 | CO2 |
| Dolomite | 3.50 | -13.47 | -16.97 | CaMg (CO3)2 | Dolomite | 3.69 | -13.28 | -16.97 | CaMg (CO3)2 |
| H2(g) | -24.31 | 19.52 | 43.83 | H2 | H2(g) | -24.39 | 19.44 | 43.83 | H2 |
| H2O(g) | -1.64 | -0.00 | 1.64 | H2O | H2O(g) | -1.64 | -0.00 | 1.64 | H2O |
| O2(g) | -36.19 | -39.05 | -2.85 | O2 | O2(g) | -36.03 | -38.89 | -2.85 | O2 |
| Quartz | 0.05 | -3.99 | -4.04 | SiO2 | Quartz | 0.44 | -3.59 | -4.04 | SiO2 |
| Sepiolite | 1.45 | 17.34 | 15.89 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O | Sepiolite | 2.76 | 18.66 | 15.89 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| Sepiolite(d) | -1.32 | 17.34 | 18.66 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O | Sepiolite(d) | -0.00 | 18.66 | 18.66 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| SiO2(a) | -1.24 | -3.99 | -2.75 | SiO2 | SiO2(a) | -0.84 | -3.59 | -2.75 | SiO2 |
| Talc | 6.03 | 28.01 | 21.98 | Mg3Si4O10 (OH)2 | Talc | 7.81 | 29.79 | 21.98 | Mg3Si4O10 (OH)2 |

Figura 19. Output do PHREEQC para o IS. Do canto superior esquerdo para o inferior e do superior direito para o inferior, os outputs correspondem a água do mar inicial, PS11, PS12 e PS13.

| -----Saturation indices----- | | | | | -----Saturation indices----- | | | | |
|------------------------------|--------|---------|--------|-------------|------------------------------|--------|---------|--------|-------------------|
| Phase | SI | log IAP | log KT | | Phase | SI | log IAP | log KT | |
| Aragonite | 0.70 | -7.61 | -8.31 | CaCO3 | Aragonite | 0.74 | -7.56 | -8.31 | CaCO3 |
| Calcite | 0.85 | -7.61 | -8.45 | CaCO3 | Calcite | 0.89 | -7.56 | -8.45 | CaCO3 |
| CO2(g) | -3.04 | -4.45 | -1.41 | CO2 | Chalcedony | -1.56 | -5.17 | -3.61 | SiO2 |
| Dolomite | 2.42 | -14.56 | -16.97 | CaMg (CO3)2 | Chrysotile | -1.21 | 31.62 | 32.83 | Mg3Si2O5 (OH)4 |
| H2(g) | -23.91 | 19.92 | 43.83 | H2 | CO2(g) | -2.69 | -4.10 | -1.41 | CO2 |
| H2O(g) | -1.64 | -0.00 | 1.64 | H2O | Dolomite | 2.55 | -14.43 | -16.97 | CaMg (CO3)2 |
| O2(g) | -36.99 | -39.85 | -2.85 | O2 | H2(g) | -23.57 | 20.26 | 43.83 | H2 |
| | | | | | H2O(g) | -1.64 | -0.00 | 1.64 | H2O |
| | | | | | O2(g) | -37.67 | -40.53 | -2.85 | O2 |
| | | | | | Quartz | -1.14 | -5.17 | -4.04 | SiO2 |
| | | | | | Sepiolite | -3.44 | 12.45 | 15.89 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| | | | | | Sepiolite(d) | -6.21 | 12.45 | 18.66 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| | | | | | SiO2(a) | -2.42 | -5.17 | -2.75 | SiO2 |
| | | | | | Talc | -0.71 | 21.27 | 21.98 | Mg3Si4O10 (OH)2 |

| -----Saturation indices----- | | | | | -----Saturation indices----- | | | | |
|------------------------------|--------|---------|--------|-------------------|------------------------------|--------|---------|--------|-------------------|
| Phase | SI | log IAP | log KT | | Phase | SI | log IAP | log KT | |
| Aragonite | 1.70 | -6.61 | -8.31 | CaCO3 | Aragonite | 0.96 | -7.34 | -8.31 | CaCO3 |
| Calcite | 1.85 | -6.61 | -8.45 | CaCO3 | Calcite | 1.11 | -7.34 | -8.45 | CaCO3 |
| Chalcedony | -1.02 | -4.63 | -3.61 | SiO2 | Chalcedony | -0.19 | -3.80 | -3.61 | SiO2 |
| Chrysotile | 1.16 | 33.99 | 32.83 | Mg3Si2O5 (OH)4 | Chrysotile | 1.46 | 34.29 | 32.83 | Mg3Si2O5 (OH)4 |
| CO2(g) | -2.28 | -3.69 | -1.41 | CO2 | CO2(g) | -2.49 | -3.89 | -1.41 | CO2 |
| Dolomite | 4.34 | -12.63 | -16.97 | CaMg (CO3)2 | Dolomite | 2.94 | -14.03 | -16.97 | CaMg (CO3)2 |
| H2(g) | -24.07 | 19.76 | 43.83 | H2 | H2(g) | -23.51 | 20.32 | 43.83 | H2 |
| H2O(g) | -1.64 | -0.00 | 1.64 | H2O | H2O(g) | -1.64 | -0.00 | 1.64 | H2O |
| O2(g) | -36.67 | -39.53 | -2.85 | O2 | O2(g) | -37.79 | -40.65 | -2.85 | O2 |
| Quartz | -0.59 | -4.63 | -4.04 | SiO2 | Quartz | 0.23 | -3.80 | -4.04 | SiO2 |
| Sepiolite | -0.94 | 14.95 | 15.89 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O | Sepiolite | 0.63 | 16.52 | 15.89 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| Sepiolite(d) | -3.71 | 14.95 | 18.66 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O | Sepiolite(d) | -2.14 | 16.52 | 18.66 | Mg2Si3O7.5OH:3H2O |
| SiO2(a) | -1.87 | -4.63 | -2.75 | SiO2 | SiO2(a) | -1.05 | -3.80 | -2.75 | SiO2 |
| Talc | 2.76 | 24.74 | 21.98 | Mg3Si4O10 (OH)2 | Talc | 4.71 | 26.68 | 21.98 | Mg3Si4O10 (OH)2 |

Figura 20. Output do PHREEQC para o IS. Do canto superior esquerdo para o inferior e do superior direito para o inferior, os outputs correspondem a água do mar inicial, PS21, PS22 e PS23.

Discussão dos resultados

Das águas que saíram do dispositivo C, as águas PS 11, PS 12 e PS13, percebe-se que de H_2O^0 para PS11 que o pH aumentou, bem como a sua concentração de dióxido de carbono e de bicarbonato, aumentando como tal a sua alcalinidade. A Dureza Total também subiu, enquanto que a Dureza pelo cálcio subiu pouco. Tanto a sílica como o magnésio também aumentaram a sua concentração nas águas. Deste modo, o IS aumentou, estando as águas um pouco mais sobressaturadas que no início. Ou seja, a água já sobressaturada teve a capacidade de dissolver mais carbonato. Tal, deverá ter sido auxiliado pela dissolução de sílica, já que ao experimentar o programa, utilizou-se primeiro outro valor para a sílica e após introdução de um valor ligeiramente mais elevado, foi o suficiente para que o IS baixasse.

De PS11 para PS12 todas as tendências se mantiveram menos a dureza, sendo que a dureza total desceu, juntamente com o magnésio, tendo no entanto mantido o cálcio mais elevado. Tal, poderá querer dizer que ocorreu um período em que o magnésio foi utilizado em algum processo químico, sendo consumido, enquanto que o cálcio continuou a ser dissolvido. De PS12 para PS13 ocorre descida de dióxido de carbono livre, uma descida pequena de bicarbonato, resultando numa descida na alcalinidade. No entanto, a dureza manteve a tendência crescente, podendo ser indício de continuar a ocorrer dissolução das areias.

No entanto, o IS vai aumentando ao longo do tempo, ficando cada vez mais sobressaturado em Calcite e Aragonite, o que pode ter conduzido à redução da precipitação, ainda que tenha ocorrido um grande aumento na sílica disponível.

De H_2O^0 para PS21 todos as medições sofrem um grande aumento, sendo que a alcalinidade toma um valor bastante elevado. Tal, parece evidenciar ter ocorrido uma forte dissolução, ainda que o aumento de sílica tenha sido quase 6x inferior ao PS11. No entanto as areias eram distintas, sendo que a água PS21 esteve em contacto com areias bastante mais carbonatadas, com menor conteúdo em sílica. O IS aumentou, verificando-se ter ocorrido dissolução.

De PS21 para PS22 ocorre uma forte quebra nas concentrações do dióxido de carbono livre, bicarbonato, sílica e cálcio, enquanto que o magnésio subiu. Mais estranho de que, estando a dolomite saturada e ainda dissolver mais, contrariando as tendências das outras substâncias, é o facto da sílica ter precipitado, particularmente estranho para o pH e restantes condições, mais ainda com o IS a ficar cada vez mais negativo, indicando um estado de subsaturação maior que em PS21.

Entre PS22 e PS23, os valores retomam uma evolução idêntica às areias anteriores, registando-se um aumento na concentração de todas as substâncias de interesse, acompanhadas por uma queda no pH. Poderá ser representativo de uma retoma na dissolução das areias, e o pH poderá estar ainda abaixo do pH verificado em PS22, mas já estar em subida em relação ao estado do sistema imediatamente antes da recolha de água.

Algo muito importante, relacionado com o modo de funcionamento destes dispositivos foi carácter fechado do circuito da água. Estava sempre a mesma água no dispositivo e após ser retirada a primeira amostra para análise, a restante água, agora em menor volume, continuava a ser usada na experiência. Como estas areias eram bastante mais carbonatadas que as

primeiras, pode de facto ter ocorrido sobressaturação da água, por perda de volume e por existir muito material a ser transportado, sobrecarregando a capacidade da água em dissolver e transportar partículas, levando a um forte evento de precipitação, que após atingido o equilíbrio, pudesse levar, novamente, a retomar a dissolução das areias, em claro desequilíbrio com a água do mar.

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO FINAIS

Relativamente aos seixos, de facto verificou-se uma diminuição nas suas dimensões e foi observado por diversas vezes a formação de uma crosta acinzentada nos seixos. Tal revela que ocorre dissolução de uma parte da fracção carbonatada destes arenitos. Mas como a água presente no dispositivo era pouca, rapidamente ficou saturada, precipitando uma patine carbonatada em torno dos seixos. Ainda que não se tenham verificado grandes diferenças entre a montagem só com seixos de eolianito e depois com seixos vulcânicos, tal poderá dever-se ao curto tempo da experiência, sendo interessante a retoma deste estudo, com equipamento adequado, para confirmação desta hipótese.

Relativamente às areias, foi primeiramente utilizado o método de difracção dos raios-X cuja técnica de preparação de amostra em pó poderia, logo à partida, facilitar a introdução de impurezas e logo adicionar erro à leitura composicional da amostra. Esse erro terá sido aumentado pela falta do filtro responsável pela calibração da “branca”, pelo que a interpretação não terá sido feita com o melhor registo gráfico/numérico. Ainda assim, reconheceram-se os picos da Calcite, da Aragonite, da Augite e possivelmente Rútilo. Estes minerais são também reconhecidos por outros trabalhos publicados sobre as areias de Porto Santo como verificado nas Tabelas III e IV em Anexo.

Através da granulometria não foi claro a tendência de grão, já que ocorreu um erro de agregação de grãos, que poderia ter sido evitado com a prévia lavagem da amostra antes da realização do ensaio granulométrico (retirando a fracção $<64\mu$ que provoca esta agregação). Este efeito de agregação falseou os resultados, aumentando a fracção nas classes grosseiras. No entanto, verificou-se um aumento na fracção dos finos. Este aumento só é possível pela divisão em grãos cada vez menores de carbonato de cálcio, até estes entrarem em solução. Após saturação por aumento de quantidade de iões dissolvidos ou por saturação devido à evaporação de água, o carbonato de cálcio e outros sais precipitaram, formando o cimento que acabou por agregar os grãos. Deste modo, é possível interpretar que as areias não só ganhem uma tendência para mais finas, como ocorre precipitação de carbonato de cálcio, responsável pela agregação dos grãos, no entanto, é uma possibilidade explicativa também especulativa.

Relativamente ao Teste de Meigen, apenas foi confirmada a presença de Aragonite, contudo, para que o teste fosse mais evidente, deveria ter sido adicionado sulfato de cobalto, que iria tornar a Aragonite negra e a Calcite cinzenta, possivelmente tons mais fortes e de melhor identificação.

Relativamente às águas, foi comprovado que existe de facto dissolução, no entanto, o mais importante a ser retirado é o afastamento do dispositivo à realidade. Ainda que os resultados obtidos tenham sido os esperados, ocorrência de dissolução das areias, ao mesmo tempo

ocorreu precipitação de sílica e queda abrupta de dissolução para precipitação. Tal está intimamente ligado ao facto de se ter montado dispositivos fechados. Seria interessante, realizar um dispositivo em que a água circulasse por uma área superior à que se encontra em contacto com a areia e verificar as diferenças.

Com este projecto, cujo tutor foi o Professor Mário Cachão, foi possível verificar que efectivamente há dissolução e que as estruturas observadas em campo correspondem de facto a fenómenos de carsificação. No entanto, não foi possível quantificar essa dissolução já que seriam necessárias muitas mais experiências para calibrar bem os dispositivos, até se conseguirem controlar o máximo de variáveis possíveis e aí sim, contabilizar através de equipamentos apropriados ou pela própria velocidade do dispositivo, quais as distâncias necessárias que os grãos têm que percorrer para se dissolver totalmente. Após esta estima, de si só já bastante complexa, extrapolar um volume de areia, que é possível, e determinar o tempo e a taxa a que se perde faixa de praia para o mar em Porto Santo, com formação ao mesmo tempo de carsos.

O objectivo mais aplicado deste projecto não foi possível cumprir, já que o grupo que iria promover e financiar essa parte entrou em ruptura económica, deixando de ser possível financiar o projecto.

Aprendizagem

Gostaria de realçar o carácter didáctico que este projecto trouxe, possibilitando-me entrar em contacto com realidades bastante diferentes do meu percurso académico. Tais realidades envolveram recorrer sistematicamente a material de laboratório, aprender técnicas de laboratório e associá-las aos objectivos finais, lidar com materiais que tão facilmente estão ao nosso alcance mas que ao mesmo tempo tão longe estão das nossas preocupações, utilizar diversos tipos de instrumentos e ter a oportunidade de projectar dispositivos capazes de responder às necessidades de cada experiência.

Este projecto permitiu também adquirir uma certa independência e autonomia, já que a maior parte do tempo o trabalho foi feito de modo solitário, ao contrário do que se passa durante o ano lectivo.

Agradecimentos

Após um ano muito intenso, com muito trabalho realizado nas várias disciplinas propostas, um ano exigente e desgastante, foi com orgulho que pude contar com um grupo de pessoas animadas e bem dispostas, que me foram sempre incentivando e com as quais partilhei este meu trabalho. Um grande e especial agradecimento à D. Isa, funcionária do laboratório de águas do Departamento de Geologia, que sem a qual nunca teria conseguido realizar qualquer ensaio de águas. Ao Dr. Pedro, que me auxiliou em todas as guerrilhas com o difractómetro de raios-X, à Professora Doutora. Maria do Rosário, cuja orientação foi fulcral para a realização deste projecto, sem a qual certamente não tinha tomado tão bom caminho. Também gostaria de agradecer ao Professor Doutor César Andrade pelas ideias e incentivo iniciais.

Ao meu tutor, Professor Doutor Mário Cachão, devo-lhe o tema deste meu projecto, a dedicação e amizade, e agradeço-lhe todo o tempo investido neste projecto.

Aos amigos mais próximos, que na recta final torceram pela execução em boa hora do mesmo, ao meu pai, Luis Pereira, pela ajuda mais que essencial na execução dos dispositivos laboratoriais A e B e pela amizade e apoio demonstradas durante este ano e ao meu namorado, Pedro Fonseca, cujas correcções ortográficas lhe tenho que agradecer, cujo apoio nos momentos mais frágeis durante a execução deste projecto foi essencial, incentivando-me com as mais doces palavras.

Obrigado.

Referências Bibliográficas

Borges, F., 1982 – Elementos de cristalografia. Fundação Calouste Gulbenkian. Coimbra, p. 624.

Duarte, R., 1995 – *Recursos hídricos subterrâneos da região autónoma da Madeira*. Notícia explicativa VII.3 do Atlas do Ambiente.

Dantas, M. & Moreira, M., 1989 – *A praia de Porto Santo: Modelado cársico das arribas e plataformas calcareníticas do litoral da ilha de Porto Santo*. Revista Ilzenha (5): 140-150.

Friedman, G. & Sanders, J., 1978 - *Principles of sedimentology*. New York, John Wiley & Sons, p.792.

Langmuir, D. (1997) – *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, p. 600.